

METAL SURFACE TREATING AGENT

Publication number: JP2002275648

Publication date: 2002-09-25

Inventor: NISHIMURA TOMOSHI

Applicant: NIPPON PAINT CO LTD

Classification:

- International: B65D39/02; C09D133/00; C09D133/06; C09D161/10;
C09D161/28; C23C22/34; C23C22/56; C23C22/78;
C08L61/00; B65D39/00; C09D133/00; C09D133/06;
C09D161/00; C09D161/20; C23C22/05; C23C22/78;
C08L61/00; (IPC1-7): C23C22/34; B65D39/02;
C09D133/00; C09D161/10; C09D161/28; C23C22/56;
C23C22/78

- European: C09D133/06B4; C23C22/34

Application number: JP20010074569 20010315

Priority number(s): JP20010074569 20010315

Also published as:



EP1241236 (A2)

US6767413 (B2)

US2003015258 (A

KR20020073420 (J

EP1241236 (A3)

Report a data error here

Abstract of JP2002275648

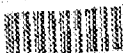
PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a non-chromium-base metal surface treating agent having an excellent adhesion property to coating materials and corrosion resistance and excellent coating workability and stability. SOLUTION: This metal surface treating agent contains a water-soluble zirconium component, a water-soluble or water-dispersible acrylic resin and a water-soluble or water-dispersible thermosetting type crosslinking agent. The content of the water-soluble zirconium component is 500 to 15,000 ppm on the basis of mass as zirconium and that of the acrylic resin is 150 to 740 mgKOH/g in solid content acid value and 24 to 240 in solid content hydroxyl value and is 500 to 30,000 ppm on the basis of mass as the solid content. The content of thermosetting type crosslinking agent is 125 to 7,500 ppm on the basis of mass as the solid content.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 7

【添付書類】

9 

刊行物 7

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-275648

(P2002-275648A)

(43) 公開日 平成14年9月25日 (2002.9.25)

(51) Int. Cl.	識別記号	FI	キーワード (参考)
C23C 22/34		C23C 22/34	3E084
B65D 39/02		B65D 39/02	B 4J038
C09D133/00		C09D133/00	4K025
161/10		161/10	
161/38		161/38	
審査請求 未請求 請求項の数 8 OI (全9頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-74569 (P2001-74569)

(22) 出願日 平成13年3月15日 (2001.3.15)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 西村 智志

東京都品川区西品川4丁目1番15号 日本

ペイント株式会社内

(74) 代理人 100085586

弁理士 安藤 康男 (外2名)

最終頁に続く

(52) 【発明の名称】 金属表面処理剤

(57) 【要約】

【課題】 塗料との密着性及び防食性に優れるとともに、塗装作業性、安定性にも優れたノンクロム系金属表面処理剤を提供する。

【解決手段】 水溶性ジルコニウム化合物、水溶性又は水分散性アクリル樹脂及び水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤を含有する金属表面処理剤であって、上記水溶性ジルコニウム化合物は、ジルコニウムとして質量基準で500～15000ppmであり、上記アクリル樹脂は、固形分酸価150～740mgKOH/g及び固形分水酸基価24～240であって、固形分として質量基準で500～30000ppmであり、上記熱硬化型架橋剤は、固形分として質量基準で125～7500ppmであることを特徴とする金属表面処理剤。

(2)

特願2002-275648

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水溶性ジルコニウム化合物、水溶性又は水分散性アクリル樹脂及び水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤を含有する金属表面処理剤であって、前記水溶性ジルコニウム化合物は、ジルコニウムとして質量基準で500～15000ppmであり、前記アクリル樹脂は、固形分濃度150～740mg KOH/g及び固形分水分濃度24～240であって、固形分として質量基準で500～30000ppmであり、前記熱硬化型架橋剤は、固形分として質量基準で125～7500ppmであることを特徴とする金属表面処理剤。

【請求項2】 水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤は、メラミン、ホルムアルデヒド及び炭素数1～4のアルキルモノアルコールの縮合物、並びに/又は、石炭酸及びホルムアルデヒドの縮合物である請求項1記載の金属表面処理剤。

【請求項3】 アルミニウム又はアルミニウム合金を処理するものである請求項1又は2記載の金属表面処理剤。

【請求項4】 少なくとも一方の面が請求項3記載の金属表面処理剤で処理されたアルミニウム又はアルミニウム合金。

【請求項5】 飲料缶の蓋材又は食品缶の蓋材に用いられるものである請求項4記載のアルミニウム又はアルミニウム合金。

【請求項6】 金属表面処理剤で処理される前に、酸による洗浄が施されるものである請求項5記載のアルミニウム又はアルミニウム合金。

【請求項7】 金属表面処理剤で処理される前に、アルカリによる洗浄、次いで酸による洗浄が施されるものである請求項5記載のアルミニウム又はアルミニウム合金。

【請求項8】 少なくとも一方の面に、乾燥後の片面当たりの質量で、水溶性ジルコニウム化合物をジルコニウムとして0.8～35mg/m²、水溶性又は水分散性アクリル樹脂を固形分として1～60mg/m²、及び、水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤を固形分として0.25～15mg/m²含有する皮膜が形成されていることを特徴とするアルミニウム又はアルミニウム合金。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、金属表面処理剤に関し、詳しくは、食料密着性及び防食性を向上したアルミニウム又はアルミニウム合金用金属表面処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術】飲料缶、食品缶等の金属缶のアルミニウム合金製蓋材は、通常、金属板に脱脂処理、次いで、下地処理が施された上に、上塗り塗料が塗布され、加熱硬化されてなる。ここで、下地処理は、主として上塗り塗料との密着性、防食性を付与するために行われる金属板

の表面処理である。

【0003】金属缶のアルミニウム合金製蓋材の表面処理には、従来、リン酸クロメート系表面処理剤が使用されてきたが、近年、環境保全上の要請及び市場のニーズから、クロム化合物を用いないノンクロム系表面処理剤であって、上塗り塗料との高い密着性及び防食性を付与し得る金属表面処理剤が求められている。

【0004】ノンクロム系化成処理剤としては、特公昭56-33468号公報に、ジルコニウム及び/又はチタン、フォスフェート並びにゾル化合物を含有するアルミニウム用表面処理剤が開示されている。しかしながら、この技術では、塗料との高い密着性及び塗料材としての防食性が金属缶のアルミニウム合金製蓋材塗布下地としては不十分であった。

【0005】特公昭63-30218号公報には、水溶性チタン及び/又はジルコニウム化合物と、タンニン物質及び/又は水溶性若しくは水分散性有機高分子物質のノンクロム系表面処理剤が開示されている。この技術は、上記無機化合物及びタンニン物質と、有機高分子物質として選択されているアクリル酸及びそのエステル類の重合体又は共重合体、メタクリル酸及びそのエステル類の重合体又は共重合体との組み合わせであり、金属缶のアルミニウム合金製蓋材塗布下地として要求される密着性及び防食性が不十分であった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題に鑑み、塗料との密着性及び防食性に優れるとともに、密着作業性、安定性にも優れたノンクロム系金属表面処理剤の提供を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、水溶性ジルコニウム化合物、水溶性又は水分散性アクリル樹脂及び水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤を含有する金属表面処理剤であって、上記水溶性ジルコニウム化合物は、ジルコニウムとして質量基準で500～15000ppmであり、上記アクリル樹脂は、固形分濃度150～740mg KOH/g及び固形分水分濃度24～240であって、固形分として質量基準で500～30000ppmであり、上記熱硬化型架橋剤は、固形分として質量基準で125～7500ppmであることを特徴とする金属表面処理剤である。上記水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤は、メラミン、ホルムアルデヒド及び炭素数1～4のアルキルモノアルコールの縮合物、並びに/又は、石炭酸及びホルムアルデヒドの縮合物であることが好ましい。上記金属表面処理剤は、乾燥後の片面当たりの質量で、前記ジルコニウム化合物中のジルコニウムとして0.8～35mg/m²、水溶性又は水分散性アクリル樹脂が固形分として1～60mg/m²、水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤が固形分として0.25～15mg/m²となるようアルミニウム又はアルミニウム合金

を処理するものであることが好ましい。上記金属表面処理剤は、アルミニウム又はアルミニウム合金を処理するものであることが好ましい。

【0008】本発明は、また、少なくとも一方の面が上記金属表面処理剤で処理されたアルミニウム又はアルミニウム合金である、上記アルミニウム又はアルミニウム合金は、飲料缶の蓋材又は食品缶の蓋材に用いられるものであることが好ましく、更に、金属表面処理剤で処理される前に、酸による洗浄が施されたもの、又は、金属表面処理剤で処理される前に、アルカリによる洗浄、次いで酸による洗浄が施されたものがより好ましい。本発明は、更に、少なくとも一方の面に、乾燥後の片面当たりの質量で、水溶性ジルコニウム化合物をジルコニウムとして0.8~35mg/m²、水溶性又は水分散性アクリル樹脂を固形分として1~60mg/m²、及び、水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤を固形分として0.25~15mg/m²含有する皮膜が形成されてなることを特徴とするアルミニウム又はアルミニウム合金である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0009】本発明の金属表面処理剤は、水溶性ジルコニウム化合物、水溶性又は水分散性アクリル樹脂及び水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤を含有するものである。上記水溶性ジルコニウム化合物は、ジルコニウムを含有する化合物であれば特に限定されず、例えば、H₂ZrF₆、(NH₄)₂ZrF₆、(NH₄)₂ZrO(CO₃)₂等が挙げられ、H₂ZrF₆、(NH₄)₂ZrO(CO₃)₂が好ましい。

【0010】上記水溶性ジルコニウム化合物は、本発明の金属表面処理剤中ジルコニウムとして質量基準で500~15000ppmである。500ppm未満であると、塗料との密着性や防食性が低下し、15000ppmを超えると、塗料密着性が低下し、コストアップを招く。

【0011】本発明の金属表面処理剤に含まれる水溶性又は水分散性アクリル樹脂は、固形分水酸基価が24~240である。24未満であると、塗料との密着性や防食性が低下し、240を超えると、得られるアクリル樹脂の経時安定性が低下する。好ましくは、30~200であり、より好ましくは、40~140である。上記アクリル樹脂は、固形分酸価が150~740mgKOH/gである。150mgKOH/g未満であると、水溶性が低下して、皮膜外観の低下を招くほか、塗料との密着性も低下し、740mgKOH/gを超えると、上述の必要な水酸基価が得られない。好ましくは、200~700mgKOH/gであり、より好ましくは、300~650mgKOH/gである。

【0012】上記アクリル樹脂は、数平均分子量が2500~50000であることが好ましい。2500未満であると、硬化性が充分でなく、50000を超えると、得られる金属表面処理剤の粘度が上昇し、塗膜作業

性や貯蔵安定性が悪くなる。より好ましくは、5000~30000である。なお、本明細書では、分子量はステレンポリマーを標準とするGPC法により決定される。

【0013】上記アクリル樹脂は、エチレン性不飽和モノマーをラジカル重合させることにより得ることができる。上記エチレン性不飽和モノマーとしては、特に限定されるものではないが、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、アリルアルコール及びメタクリルアルコール、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートとγ-カプロラクトンとの付加物等の水酸基含有エチレン性不飽和モノマー；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アクリル酸二量体、アクリル酸のγ-カプロラクトン付加物等の(メタ)アクリル酸及びその誘導体；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和二重基酸並びにそのハーフエステル、ハーフアミド及びハーフチオエステル等のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和モノマー；(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジブチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジオクチル(メタ)アクリルアミド、N-モノブチル(メタ)アクリルアミド、N-モノオクチル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有エチレン性不飽和モノマー；等が挙げられる。

【0014】上記アクリル樹脂のモノマーとしては、更に、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、n-ブチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート及びジヒドロジシクロペンタジエニル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレートエステルモノマー；スチレン、α-メチルスチレン、ビニルケトン、n-ブチルスチレン、ノラクロロスチレン及びビニルナフテン等の重合性芳香族化合物；アクリロニトリル及びメタクリロニトリル等の重合性ニトリル；エチレン、プロピレン等のα-オレフィン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ブタジエン、イソブレン等のジエン等の他のモノマーを用いることができる。上記エチレン性不飽和モノマーやその他のモノマーは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0015】上記アクリル樹脂を得るための重合方法は、溶液ラジカル重合のような公知の文献等に記載されている通常の方法を用いる。例えば、重合温度50~160℃で2~10時間かけて適当なラジカル重合開始

(4)

特開2002-275648

E

類とモノマー混合溶液とを適切な割合で混合しながら攪拌する方法が挙げられる。

【0016】上記アクリル樹脂は、本発明の金属表面処理剤中、固形分として質量基準で500～30000ppmである。500ppm未満であると、塗料との密着性や防食性が低下し、30000ppmを超えると、得られる金属表面処理剤の粘度が上昇して取り扱いが困難となり、また、配合量に見合った金属表面処理剤の性能向上が得られず、コストが上昇する。

【0017】本発明の金属表面処理剤は、上記アクリル樹脂以外のその他の基体樹脂を含むものであってもよい。上記その他の基体樹脂としては特に限定されるものではなく、例えば、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等が挙げられ、1種又は2種以上を併用して用いることができる。

【0018】本発明の金属表面処理剤に含まれる水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤としては特に限定されず、例えば、水溶性メラミン樹脂、水溶性フェノール樹脂等が挙げられる。上記水溶性メラミン樹脂としては、例えば、三和ケミカル社製「ニカラックMX-035」（不揮発分70%）及び「ニカラックMX-042」（不揮発分70%）等を用いることができる。上記水溶性メラミン樹脂としては、メラミン、ホルムアルデヒド及び炭素数1～4のアルキルモノアルコールの縮合物が好ましい。

【0019】上記水溶性フェノール樹脂としては、例えば、昭和化学工業社製の「ショーノールBR-157」（不揮発分43%）及び「ショーノールBR-141E」（不揮発分45%）、並びに、新栄化学社製「レジトップ4012」（不揮発分38%）等を用いることができる。上記水溶性フェノール樹脂としては、石炭酸及びホルムアルデヒドの縮合物が好ましい。

【0020】上記水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤は、本発明の金属表面処理剤中、固形分として質量基準で125～7500ppmである。125ppm未満であると、塗料との密着性や防食性が低下し、7500ppmを超えると、塗料との密着性が配合量に見合っていない、コスト高となる。

【0021】上述のジルコニウム化合物、アクリル樹脂及び熱硬化型架橋剤は、それぞれ1種又は2種以上を用いることができる。本発明の金属表面処理剤は、更に、必要に応じて、一般的な金属表面処理剤に用いられる安定剤、酸化防止剤、表面調整剤、消泡剤等の添加剤を含むものである。

【0022】本発明の金属表面処理剤は、上述のジルコニウム化合物、アクリル樹脂及び熱硬化型架橋剤として水溶性又は水分散性のものを用いるので、溶剤を含有する必要がなく、水溶液又は水分散体として調製することができる。無溶剤型の金属表面処理剤とすることにより、大気中に放出される溶剤の量をなくして環境保全や

後作業安全性等に寄与し得る。

【0023】本発明の金属表面処理剤は、例えば、上述のアクリル樹脂、熱硬化型架橋剤、ジルコニウム化合物及び必要に応じて用いられる添加剤を混合、攪拌する等の従来公知の方法により製造することができる。

【0024】このようにして得られる金属表面処理剤は、金属を表面に有する被処理材の表面処理に用いられる。上記被処理材としては、例えば、金属製基材が挙げられ、アルミニウム又はアルミニウム合金が好ましく、例えば、飲料缶、食品缶工業の蓋材に用いられているアルミニウム合金5182材、アルミニウム合金5021材、アルミニウム合金3022材等が好適に用いられる。上記被処理材の用途としては特に限定されず、例えば、飲食物用容器が挙げられ、飲料缶、特に飲料缶の蓋材が好ましい。本発明の金属表面処理剤は、飲料缶、食品缶のアルミニウム合金蓋材に好適に用いられる。

【0025】上記金属製基材の表面処理方法としては特に限定されず、例えば、通常の金属表面処理方法を用いることができ、例えば、金属製基材に脱脂処理を施し、必要に応じて水洗・酸洗や表面調整をし、次いで、本発明の金属表面処理剤で処理し、加熱乾燥する方法を用いることができる。このようにして得られる表面処理基材には、必要に応じて、更に上塗り塗膜が形成される。上記表面処理方法は、金属コイル及び切り板シートに対して好適に用いられる。

【0026】上記脱脂処理としては特に限定されず、例えば、従来アルミニウムやアルミニウム合金等の金属の脱脂処理に用いられてきたアルカリ洗浄を行うことができる。本発明の金属表面処理剤を適用する場合には、塗料との密着性や防食性が向上する点から、(a)上記アルカリ洗浄の後、更に、酸洗浄を行う方法、又は、(b)上記アルカリ洗浄を行うことなく、酸洗浄を行う方法が好ましい。上記脱脂処理において、通常、アルカリ洗浄はアルカリ性クリーナーを用いて行われ、酸洗浄は酸性クリーナーを用いて行われる。

【0027】上記アルカリ性クリーナーとしては特に限定されず、例えば、通常のアルカリ洗浄に用いられるものを用いることができ、例えば、日本ペイント社製「サーフクリーナー322N8」等が挙げられる。上記酸性クリーナーとしては特に限定されず、例えば、硫酸、硝酸、塩酸等の無機酸；日本ペイント社製「サーフクリーナーST160」等が挙げられる。上記脱脂処理は、通常、スプレー法で行われる。上記脱脂処理を行った後は、基材表面に残存する脱脂剤を除去するために、水洗処理を行なったのちロールによる水切り、エアブロー若しくは熱空気乾燥等の方法にて、基材表面の水分を除去する。

【0028】本発明の下地処理剤による処理により得られる皮膜の量は、例えば、乾燥後の片面当りの重量で、水溶性ジルコニウム化合物がジルコニウムとして0.8

〜38mg/m²、水溶性又は水分散性アクリル樹脂が固形分として1〜60mg/m²、水溶性又は水分散性熱硬化型架橋剤が固形分として0.25〜15mg/m²が好ましい。

【0029】本発明の下地処理剤による処理は、形成される皮膜の重量が上記範囲となるように行えばよく、上記下地処理剤による処理方法としては特に限定されず、例えば、ロールコート法、浸漬法、スプレー法等を用いることができる。好ましくは、ロールコート法である。本発明の下地処理剤による処理は、被処理材の用途によるが、上記の薄板材の少なくとも一方の面に施し、上記薄板材の両面に施してもよい。上記下地処理剤により得られる皮膜を乾燥する方法としては加熱乾燥により行い、例えば、オープン乾燥及び/又は熱風乾燥の強制循環による加熱乾燥が挙げられ、これらの加熱乾燥は、通常、60〜180℃で6秒〜60秒間行われる。

【0030】このようにして表面処理が施された基材に必要に応じて形成される上塗り塗膜としては特に限定されず、例えば、顔料を含まないクリアー塗膜等が挙げられる。上記クリアー塗膜は、表面処理により得られる皮膜を含む基材の保護や美観のために施されるものであり、通常、クリアー塗料を塗装し、得られる塗膜を加熱硬化させることにより形成される。上記クリアー塗料、その塗装方法及び加熱硬化方法としては特に限定されず、例えば、従来公知のものを用いることができる。

【0031】本発明の金属表面処理剤は、上述のジルコニウム化合物、アクリル樹脂及び熱硬化型架橋剤を特定量含有するので、塗装作業性や安定性に優れるとともに、得られる皮膜は上塗り塗料との十分な密着性のみならず、防食性をも有する。従って、本発明の金属表面処理剤は、金属製基材、特に、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面処理に好適に用いられ、上記金属製基材としては、飲食物用容器、好ましくは飲料缶、食品缶の素材に用いられる金属製基材が好適に用いられる。

【0032】

【実施例】以下に製造例、実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、部は重量部を、%は重量%を表す。

合成例1 アクリル樹脂Aの合成

イオン交換水775部を、加熱・攪拌装置付き4リットルベッセルに仕込み、攪拌・窒素流通しながら、内容液を80℃に加熱した。次いで、加熱、攪拌、窒素流通を行いながら、アクリル酸120部、アクリル酸エチル20部及びメタクリル酸2-ヒドロキシエチル60部の混合モノマー液、並びに、過硫酸アンモニウム1.6部及びイオン交換水23.4部の混合液を、それぞれ滴下漏斗を用いて、3時間かけて滴下した。滴下終了後、加熱、攪拌、窒素流通を2時間継続した。加熱・窒素流通を止め、溶液を攪拌しながら30℃まで冷却し、200メッ

シュフにて濾過して、無色透明の水溶性アクリル樹脂A水溶液を得た。得られたアクリル樹脂A水溶液は、不揮発分20%、樹脂固形分酸価467、樹脂固形分水酸基価129、数平均分子量9200であった。

【0033】合成例2 アクリル樹脂Bの合成

アクリル樹脂のモノマー組成を、アクリル酸160部、アクリル酸エチル20部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル20部としたことのほかは、合成例1と同様の手順にて、無色透明のアクリル樹脂B水溶液を得た。得られたアクリル樹脂B水溶液は、不揮発分20%、樹脂固形分酸価623、樹脂固形分水酸基価43、数平均分子量5400であった。

【0034】合成例3 アクリル樹脂Cの合成

アクリル樹脂のモノマー組成を、アクリル酸150部、アクリル酸エチル40部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル10部としたことのほかは合成例1と同様の手順にて、無色透明のアクリル樹脂C水溶液を得た。得られたアクリル樹脂C水溶液は、不揮発分20%、樹脂固形分酸価584、樹脂固形分水酸基価22、数平均分子量3700であった。

【0035】合成例4 アクリル樹脂Dの合成

アクリル樹脂のモノマー組成を、アクリル酸80部、アクリル酸エチル70部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル100部としたことのほかは、合成例1と同様の手順にて、アクリル樹脂合成を行った。合成樹脂をベッセル中で冷却中、約80℃近傍で液が白濁したため、攪拌しながら中和剤として35%アンモニア28.3部を添加した。50℃まで冷却し、液が赤褐色のアクリル樹脂D水溶液を得た。得られたアクリル樹脂D水溶液は、不揮発分19.4%、樹脂固形分酸価117、樹脂固形分水酸基価216、数平均分子量11800であった。

【0036】実施例1〜26、比較例1〜10

(金属表面処理剤の調製) イオン交換水を攪拌装置付きベッセルに仕込み、常圧にて攪拌しながら、合成例で得たアクリル樹脂水溶液を徐々に添加し、攪拌しながら、熱硬化型架橋剤を徐々に添加した。攪拌しながら、ジルコニウム化合物を徐々に添加し、20分間攪拌を継続し、無溶剤型金属表面処理剤を得た。用いたアクリル樹脂水溶液及び熱硬化型架橋剤の種類と固形分として質量基準による配合量(ppm)並びにジルコニウム化合物の種類とZrとしての質量基準による配合量(ppm)は、表1に示す。熱硬化型架橋剤は、水溶性フェノール樹脂として昭和化学工業社製「ショーノールBR1-157」(不揮発分43%)、水溶性メラミン樹脂として三和ケミカル社製「ニカラックMX-035」(不揮発分70%)を用いた。ジルコニウム化合物は、日本軽金属社製「フッ化ジルコニウム水素酸」(Zrとして17.58%含有)又は第一化学工業社製「(NH₄)₂ZrO₃(CO₂)」(商品名、ジルコゾールAC-7、Zrとして13%含有)を用いた。

(6)

特願2002-275648

10

【0037】(表面処理板の作成) アルミニウム合金5182板材を、日本ペイント社製「サーフクリーナー322N8」の2%希釈液を用いて脱脂し(65℃×3秒間処理)、続いて希釈1%希釈液を用いて洗浄し(60℃×3秒間処理)、乾燥させ、アルミニウム合金脱脂板1を得た。これとは別に、アルミニウム合金5182板材を、日本ペイント社製「サーフクリーナー322N8」の2%希釈液を用いて脱脂し(65℃×3秒間処理)、乾燥させ、アルミニウム合金脱脂板1を得た。別に、アルミニウム合金5182板材を、日本ペイント社製「サーフクリーナーST160」を用いて脱脂し(80℃×10秒間処理)、アルミニウム合金脱脂板1を得た。

【0038】表1に示す脱脂板1、11及び111に、得られた金属表面処理剤を、リバーソールコーターを用いて片面当たり乾燥前のウェット重量で10g/m²となるように塗布し、コンベアー式オーブンをを用いて素材温度80℃にて乾燥させ、表面処理板を得た。乾燥後の皮膜重量(mg/m²)は、アクリル樹脂及び熱硬化型架橋剤の固形分重量を有機成分として、また、ジルコニウム化合物中のジルコニウムの重量をZとして、それぞれ表1に示した。

【0039】(塗料塗装材の作成) 得られた表面処理板に、日本ペイント社製水性エポキシ系クリアー塗料「キヤンライナー100」(不揮発分28%)を、リバーソールコーターを用いて、片面当たりウェット重量にて25g/m²となるように塗布し、コンベアー式オーブンをを用いて素材温度260℃にて乾燥させ、塗料塗装材を得た。

【0040】(評価方法) 下記評価を行い、結果を表1に示した。

1. 金属表面処理剤の安定性

上記により調製した金属表面処理剤を40℃で30日間保管し、処理液の外観を目視で評価した。表1において、白濁、沈降、凝縮物の有無等の異常の無い、良好な外観が得られたものを「○」で表し、異常があったものはその状態を表記した。

2. 皮膜外観

上記により得た表面処理板の表面を目視で評価した。表1において、はじき、へこみ、わき、ブツ等の異常の無い、良好な外観が得られたものを「○」で表し、異常があったものはその状態を表記した。

3. 塗膜外観

得られた塗料塗装材を未処理塗板として、及び、上記塗料塗装材を125℃の蒸気中に30分間浸した後のものをレトリート後塗板として、それぞれ塗膜外観を目視で評価した。表1において、スポット白化を生じないものを「○」で表し、スポット白化を生じたものを「スポット白化」と表した。

【0041】4. 密着性

3枚の同一の塗料塗装材の塗膜同士を、ダイセル化学工業社製熱溶解ポリアミドフィルム「ダイアミドフィルム7000」を用い、ホットプレス試験機により200℃、7kg/cm²で1分間圧着して貼り合わせた。得られた貼合板を、5mmの幅に切り出し、テンシロン引っ張り試験器を用いて200mm/分の速度で引き剥がし、その際にかかる力を測定した(単位: kgf/5mm)。

【0042】5. 防食性

塗装面が凸となるようにして図1に示す形状を呈するようにカップ加工を行った塗料塗装材を、50℃に保持した2%クエン酸及び2%食塩の混合水溶液に72時間浸漬し、取り出した後、側面部3、エッジ部2及び平面部1の各部位の腐食状態を下記基準に従って5点満点にて評価し、その平均点を算出した。

— 5点: 腐食がなかった。

— 4点: 腐食が殆どなかった(側面部: 直径0.5mm未満の腐食箇所が10個以下、エッジ部: 直径0.5mm未満の腐食箇所が5個以下、平面部: 直径0.5mm未満の腐食箇所が5個以下。但し、5点の場合を除く。)

— 3点: 腐食がややあった(側面部: 直径0.5mm以上1mm未満の腐食箇所が20個以下、エッジ部: 直径0.5mm以上1mm未満の腐食箇所が10個以下、平面部: 直径0.5mm以上1mm未満の腐食箇所が5個以下。)

— 2点: 腐食が広範囲にあった(側面部: 直径1mm以上3mm未満の腐食箇所が20個以下、エッジ部: 直径1mm以上3mm未満の腐食箇所が10個以下、平面部: 直径1mm以上3mm未満の腐食箇所が10個以下。)

— 1点: 全面腐食(側面部、エッジ部及び平面部の各面積の半分以上が腐食。但し、2~5点の場合を除く。)

【0043】6. フェザリング性

図2のように50mm×50mmの塗料塗装材のうち、塗装面の裏側(非塗装面)22にNTCッターでV字切り込み21をb-c-bのように入れ、このV字切り込み21の根を塗料塗装材の端から5mmの所でa-bのように金切機で切断した。次いで、図3のようにV字切り込み部の根とその両端部とを逆方向に、テンシロン引っ張り試験機にて50mm/分の速度で引っ張り、切断面の塗膜残存状態を図4に示す目視5段階評価基準に従って5点満点にて評価した。

7. 硬度

得られた塗料塗装材の塗膜について、JIS K 5400: 8、4、2に準拠して鉛筆硬度を調べた。

【0044】比較例11

アクリル樹脂の代わりにポリアクリル酸(樹脂固形分濃度780mg KOH/g、水酸価値0、日本純薬社製

50

「ジュリマーAC-10H」を用い、熱硬化型塗料を用いないことのほかは、実施例1と同様にして金属表面処理を調製し、塗料塗装後の作成、評価を行った。

【0045】比較例1.2

ノンクロム金属表面処理剤に代わって日本ペイント社製アルサーフ401/45を用いて乾燥後塗装液中のCr

が $20\text{mg}/\text{m}^2$ となるようにリン酸クロメート処理を施して表面処理板を作成することに代わって、実施例1と同様にして塗料塗装後の作成、評価を行った。

【0046】

【表1】

試験項目	試験条件				試験結果				試験条件				試験結果			
	試験項目	試験条件	試験結果	試験項目	試験条件	試験結果	試験項目	試験条件	試験結果	試験項目	試験条件	試験結果	試験項目	試験条件	試験結果	
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	
6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7	
8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	
10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	
12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	
13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	
14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16	
17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	
18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	18	
19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	19	
20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	
22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	
23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	23	
24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24	
25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26	
27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27	
28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	
29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	
30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	
31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	31	
32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32	
33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33	
34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	34	
35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	
36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	36	
37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	
38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	
39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	
40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	
41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	
42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42	
43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	
44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	44	
45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	45	
46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	46	
47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	47	
48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	
49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	
50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	
51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	
52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	52	
53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	53	
54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	
55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	
56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	56	
57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	57	
58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	58	
59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	
60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	
61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	61	
62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	62	
63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	
64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	64	
65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	
66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	66	
67	67	67	67	67	67	67	67	67	67	67	67	67	67	67	67	
68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	68	
69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	69	
70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	
71	71	71	71	71	71	71	71	71	71	71	71	71	71	71	71	
72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	72	
73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73	
74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	74	
75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	75	
76	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76	76	
77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	77	
78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	78	
79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	
80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	
81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	81	
82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	
83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	83	
84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	84	
85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	
86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	86	
87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	87	
88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	88	
89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	89	
90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	
91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	
92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	92	
93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	93	
94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	94	
95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	
96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	96	
97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	97	
98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	
99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	99	
100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	

(8)

特開2003-275648

13

を用いた比較例1〜3、6〜10、酸処理又は水酸処理が本発明の範囲内にないアクリル樹脂を用いた比較例4及び5、アクリル樹脂の代わりにポリメタクリル樹脂を用いた比較例11は、フッ素ケイ素コート処理をした比較例12と比較して、少なくとも1つ以上の評価項目において優れている。一方、酸処理が水酸処理が本発明の範囲内であるアクリル樹脂、熱硬化型樹脂及びエポキシ樹脂化合物をそれぞれ本発明の範囲内の配合量で用いた実施例は、何れの評価項目においてもフッ素ケイ素コートと同様に優れていることがわかった。

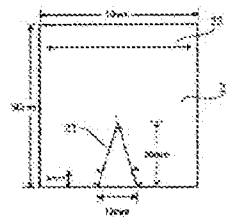
【0048】表1からは、また、実施例2〜4、実施例6〜10及び実施例12〜14をそれぞれ比較することにより、酸処理としてアクリル樹脂のみを行った実施例3、8及び9では、耐着性、耐食性及び又はウェザリング性にやや劣る場合があるのに対し、酸処理としてアクリル樹脂の他に酸処理を行った実施例2、8及び10、並びに、酸処理として酸処理のみを行った実施例4、10及び14は何れの評価項目においても優れていることがわかった。

【0049】

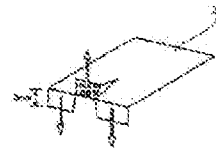
【図1】



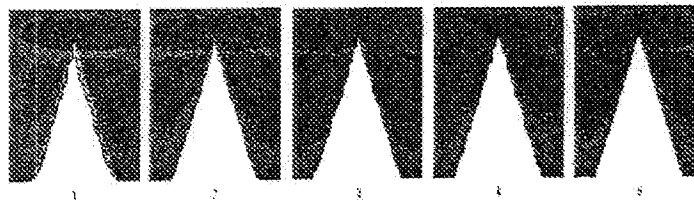
【図2】



【図3】



【図4】



マシントレージの続き

JP2003-01

発明番号

上1

9-2-2-4 (参考)

01/2/01 32/06

01/2/01 32/06

32/78

32/78

Fターム(参考) JE084 CC02 DC02 EC02
4J038 CG141 DA062 DA162 GA03
GA06 HA126 HA306 KA03
MA09 MA10 NA03 NA12 PA08
PE04 PC02
4K026 AA09 AA12 BA01 BB08 BB08
BB10 CA16 CA18 CA28 CA38
DA15 DA18 EA07 EA08 EA12

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-275648

(43)Date of publication of application : 25.09.2002

(51)Int.Cl.

C23C 22/34
B65D 39/02
C09D133/00
C09D161/10
C09D161/28
C23C 22/56
C23C 22/78

(21)Application number : 2001-074569

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 15.03.2001

(72)Inventor : NISHIMURA TOMOSHI

(54) METAL SURFACE TREATING AGENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a non-chromium-base metal surface treating agent having an excellent adhesion property to coating materials and corrosion resistance and excellent coating workability and stability.

SOLUTION: This metal surface treating agent contains a water-soluble zirconium component, a water-soluble or water-dispersible acrylic resin and a water-soluble or water-dispersible thermosetting type crosslinking agent. The content of the water-soluble zirconium component is 500 to 15,000 ppm on the basis of mass as zirconium and that of the acrylic resin is 150 to 740 mgKOH/g in solid content acid value and 24 to 240 in solid content hydroxyl value and is 500 to 30,000 ppm on the basis of mass as the solid content. The content of thermosetting type crosslinking agent is 125 to 7,500 ppm on the basis of mass as the solid content.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* 32010
TT025*

and IMPIT are not responsible for any errors caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original
itself.

See shows the word which can not be translated.
the drawings, any words are not translated.

12

⑤

part 1) is a metal finishing agent containing a water-soluble zinc-cadmium compound, water solubility or water dispersion acryl resin and water solubility, or a water-dispersible heat-curing cross linking agent. Said water-soluble zinc-cadmium compound is 500-15000 ppm on mass basis as a zinc-cadmium. Said acrylic resin is the metal finishing agent which are the solid acrylic acid number 150 ~ 740 mgKOH/g, and the solid content hydroxyl values 24-240, is 500-1000 ppm on mass criteria as solid content, and is characterized by said heat-curing mold cross linking agent being 125-7500 ppm on mass criteria as solid content.

in 2.) Water solubility or a water-dispersion heat-curing mold cross linking agent is a metal cross linking agent according to claim 1 which is the condensate of or a carbonic acid, and formaldehyde, and the condensate of alkyl monomethanol of carbon numbers 1-4, and a ketone.

in 3] The metal finishing agent according to claim 1 or 2 which is what processes aluminum alloy.

ment 4) The aluminum or the aluminum alloy by which one (at least) field was processed by metal finishing agent according to claim 3.

in 5] The aluminum according to claim 4 or the aluminum alloy which is what is used for the material of a drink can, or the lid material of a food can.

in 6] The aluminum according to claim 5 or the aluminum alloy which is that to which

[in am 7] The aluminum according to claim 5 or the aluminum alloy which is that to which

assessed by the metal finishing agent.
[m 8] It is 0.05 - 15 mg/m², using 1 - 60 mg/m² and water solubility or a water-soluble

curing mold cross linking agent as solid content with the mass per one side after
 location in one f at least 1 field by making 0.8 ~ 35 me/m2 water solubility or water

resin into solid content using a water-soluble lithium compound as a catalyst. The aluminum or the aluminum alloy characterized by coming to form the coating film is characterized by being able to be used as a coating material.

219.

regulation done.]

NOTICES *

Q and WPII are not responsible for any
 errors caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original
 exactly.

*** shows the word which can not be translated.

in the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[001] This invention relates to the metal finishing agent for aluminum or aluminum alloys which
 proved coating adhesion and anti-corrosiveness in detail about a metal finishing agent.

[002]

[Description of the Prior Art] Usually cleaning processing is applied to a metal plate,
 subsequently, surface treatment was performed upwards, top coat is applied, and it comes to
 dry out heat hardening of the lid material made from an aluminum alloy of metal cans, such as
 drink can and a food can. Here, surface treatment is surface treatment of a metal plate
 formed in order to mainly give adhesion with top coat, and anti-corrosiveness.

[003] Although the phosphoric acid electroplating system finishing agent has been conventionally
 used for the surface treatment of the lid material made from an aluminum alloy of a metal can,
 a metal finishing agent which is a non chromium system finishing agent which does not use a
 chromium compound, and can give high adhesion and anti-corrosiveness with top coat from the
 quest on environmental preservation and the needs of a commercial scene is called for in
 recent years.

[004] As a non chromium system chemical conversion agent, the finishing agent for aluminum
 which contains a fluoride in JP 56-33468B at a zirconium and/or titanium, and a phosphate list
 indicated. However, this technique of high adhesion with a coating and the anti-corrosiveness
 of paint material was insufficient as a lid material paint substrate made from an aluminum alloy
 a metal can.

[005] The non chromium system finishing agent of water-soluble titanium and/or a zirconium
 compound, the tannin matter and/or water solubility, or a water-dispersion organic high polymer
 indicated by JP 63-30218B. This technique was combination with the polymer of the polymer
 the acrylic acid chosen as the above-mentioned inorganic compound and the tannin matter,
 id an organic high polymer, and its ester or a copolymer, a methacrylic acid, and its ester, or a
 polymer, and was inadequate. [of the anti-corrosiveness as paint material demanded as a lid
 material paint substrate made from an aluminum alloy of a metal can]

[006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offer of the non chromium
 system metal finishing agent excellent also in paint workability and stability while it is excellent in
 adhesion and anti-corrosiveness with a coating in view of the above-mentioned problem.

[007]

[Means for Solving the Problem] This invention is a metal finishing agent containing a water-
 soluble zirconium compound, water solubility or water dispersion acrylic resin and water solubility,
 a water-dispersion heat-curing mold cross linking agent. The water-soluble above-mentioned
 zirconium compound is 500-15000 ppm on mass criteria as a zirconium. The above-mentioned
 acrylic resin is the solid content acid number 150 - 740 mgKOH/g, and the solid content
 /droxy] values 24-240, and is 500-30000 ppm on mass criteria as solid content. The above-
 mentioned heat-curing mold cross linking agent is the metal finishing agent characterized by
 ing 125-7500 ppm on mass criteria as solid content. As for the above-mentioned water
 solubility or a water-dispersion heat-curing mold cross linking agent, it is desirable in a

melamine, formaldehyde and the condensate of alkyl monoalcohol of carbon numbers 1-4, and a
 list that it is the condensate of/or a carboxylic acid, and formaldehyde. The above-mentioned
 metal finishing agent is the weight per one side after desiccation, and 1 - 80 mg/m², water
 solubility, or a water-dispersion heat-curing mold cross linking agent is { 0.8 - 35 mg/m², water
 solubility, or water dispersion acrylic resin } 0.25 - 15 mg/m² as solid content as solid content as
 a zirconium in said zirconium compound. It is desirable that it is what processes aluminum or an
 aluminum alloy so that it may become. As for the above-mentioned metal finishing agent, it is
 desirable that it is what processes aluminum or an aluminum alloy.

[0008] This invention is the aluminum or the aluminum alloy by which one [at least] field was
 processed by the above-mentioned metal finishing agent again. It is desirable that it is what is
 used for the lid material of a drink can or the lid material of a food can, and before the above-
 mentioned aluminum or an aluminum alloy is processed by the thing to which washing by the
 acid was further performed before being processed by the metal finishing agent, or the metal
 finishing agent, that [as] to which washing by alkali and washing subsequently according to an
 acid were performed is more desirable. This invention is 0.25 - 15 mg/m², using 1 - 80 mg/m²
 and water solubility, or a water-dispersion heat-curing mold cross linking agent as solid content
 by making 0.8 - 35 mg/m², water solubility, or water dispersion acrylic resin into solid content
 being the mass per one side after desiccation, and using a water-soluble zirconium compound as
 a zirconium further, in one [at least] field. It is the aluminum or the aluminum alloy
 characterized by coming to form the coat to contain. Hereafter, this invention is explained to a
 detail.

[0009] The metal finishing agent of this invention contains a water-soluble zirconium compound,
 water solubility or water dispersion acrylic resin and water solubility, or a water-dispersion heat-
 curing mold cross linking agent, the water-soluble above-mentioned zirconium compound will be
 limited especially if it is a compound containing a zirconium --- not having --- for example, H2
 ZrF6, 2 (NH4) ZrF6, and 2 (NH4) ZrO (CO3)2 etc. --- it is mentioned and H2 ZrF6 and 2 (NH4)
 ZrO (CO3)2 are desirable.

[0010] The water-soluble above-mentioned zirconium compound is 500-15000 ppm on mass
 criteria as a zirconium in a metal finishing agent of this invention. If adhesion and anti-
 corrosiveness with a coating fall that it is less than 500 ppm and it exceeds 15000 ppm, coating
 adhesion will fall and a coat rise will be caused.

[0011] The solid content hydroxyl values of the water solubility or water dispersion acrylic resin
 contained in the metal finishing agent of this invention are 24-240. If adhesion and anti-
 corrosiveness with a coating fall that it is less than 24 and 240 is exceeded, the stability of the
 acrylic resin obtained with the passage of time will fall. It is 30-200 and is 40-140 more
 preferably. The solid content acid number of the above-mentioned acrylic resin is 150 - 740
 mgKOH/g. If water solubility falls that they are less than 150 mgKOH/g, the fall of a coat
 appearance is caused, and also adhesion with a coating also falls and 740 mgKOH/g is exceeded,
 an above-mentioned required hydroxyl value will not be obtained. It is 200 - 700 mgKOH/g and is
 300 - 650 mgKOH/g more preferably.

[0012] As for the above-mentioned acrylic resin, it is desirable that number average molecular
 weight is 2500-50000. If hardenability is not enough in it being less than 2500 and 50000 is
 exceeded, the viscosity of the metal finishing agent obtained will rise and paint workability and
 storage stability will worsen. It is 8000-20000 more preferably. In addition, on these
 specifications, molecular weight is determined by the GPC method which makes a styrene
 polymer a criterion.

[0013] The above-mentioned acrylic resin can be obtained by carrying out the radical
 polymerization of the ethylene nature partial saturation monomer. Especially as the above-
 mentioned ethylene nature partial saturation monomer, although not limited For example, 2-
 hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, 4-hydroxy butyl (meta) acrylate,
 allyl alcohol, and methacrylic alcohol. Hydroxyl-group content ethylene nature partial saturation
 monomers, such as an addition product of 2-hydroxyethyl (meta) acrylate and epsilon-
 caprolactone; An acrylic acid. An acrylic acid (meta) and its derivatives, such as a methacrylic
 acid, a crotonic acid, isocrotonic acid, an acrylic acid dimer, and epsilon-caprolactone addition

duct of an acrylic acid. A maleic acid, in partial saturation dibasic-acid lists, such as a fumaric acid and an itaconic acid, the half ester. The ethylene nature partial saturation monomer which is carboxyl groups, such as a half amide and half thioester. (meta) Acrylamide, N-methyl methacrylamide, N, and N-dimethyl (meta) acrylamide. Amide group contain ethylene nature partial saturation monomer [such as N and N-ethyl (meta) acrylamide, N, and N-diethyl (meta) acrylamide, N-monoethyl (meta) acrylamide, and N-mono-octyl (meta) acrylamide,], etc. is mentioned.

[014] As a monomer of the above-mentioned acrylic resin, further Methyl (meta) acrylate, Ethyl (meta) acrylate, n-butyl (meta) acrylate, isobutyl acrylate, t-butyl acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Lauryl methacrylate, phenyl acrylate, isobornyl (meta) acrylate, Cyclohexyl ethacrylate, t-butyl cyclohexyl (meta) acrylate, Acrylate (meta) ester monomers, such as cyclopentadienyl (meta) acrylate and dihydrocyclopentadienyl (meta) acrylate. Styrene, polymerization nature nitril, such as polymerization nature aromatic compound; acrylonitrile, ethacrylonitriles, etc., such as alpha methyl styrene, a vinyl ketone, t-butyl styrene, ARAKURO styrene, and vinyl naphthalene. Ethylene, Alpha olefins, such as a propylene, the monomer of others, such as dienes, such as vinyl ester; butadienes, such as vinyl acetate and opionic-acid vinyl, and an isoprene, can be used. Independent or two sorts or more can be mixed and used for the above-mentioned ethylene nature partial saturation monomer or other monomers.

[015] The usual approach indicated by well-known reference like a solution radical polymerization etc. can be used for the polymerization method for obtaining the above-mentioned acrylic resin. For example, the approach of agitating, while a suitable radical polymerization initiator and a monomer mixed solution are dropped into a suitable solvent over 2 to 10 hours at the polymerization temperature of 60-160 degrees C is mentioned.

[016] The above-mentioned acrylic resin is 500-30000 ppm on mass criteria as solid content among the metal finishing agent of this invention. If adhesion and anti-corrosiveness with a coating fail that it is less than 500 ppm and it exceeds 30000 ppm, the improvement in the performance of the metal finishing agent which the viscosity of the metal finishing agent obtained rose, and handling became difficult, and balanced loadings will not be obtained, but cost will go up.

[017] The metal finishing agent of this invention may contain the base resin of others other than the above-mentioned acrylic resin. It is not limited especially as the above and other base resin, and polyester resin, alkyl resin, an epoxy resin, urethane resin, etc. are mentioned, for example, one sort or two sorts or more can be used together and used.

[018] It is not limited especially as the water solubility included in the metal finishing agent of this invention, or a water-dispersion heat-curing mold cross linking agent, for example, water-soluble melamine resin, water-soluble phenol resin, etc. are mentioned. As the water-soluble above-mentioned melamine resin, made in Sanwa Chemical "NIKARAKU MX-035" (70% of volatile matters), "NIKARAKU MX-042" (70% of nonvolatile matters), etc. can be used, for example. As the water-soluble above-mentioned melamine resin, a melamine, formaldehyde, and is condensate of alkyl monoolcohol of carbon numbers 1-4 are desirable.

[019] As the water-soluble above-mentioned phenol resin, "REJTOPPU 4012" (38% of nonvolatile matters) by Ganei Chemical Industry Co. Ltd. etc. can be used for "show Norian RL-157" (43% of nonvolatile matters) and "show Norian BR-141B" (45% of nonvolatile matters) by Showa High Polymer Co. Ltd. and a list, for example. As the water-soluble above-mentioned phenol resin, the condensate of a carboxylic acid and formaldehyde is desirable.

[020] The above-mentioned water solubility or a water-dispersion heat-curing mold cross linking agent is 125-7500 ppm on mass criteria as solid content among the metal finishing agent of this invention. If adhesion and anti-corrosiveness with a coating fail that it is less than 125 ppm and it exceeds 7500 ppm, adhesion with a coating will balance loadings, and will not improve, it will serve as cost quantity.

[021] One sort or two sorts or more can be used for a zirconium compound, above-mentioned acrylic resin, and an above-mentioned heat-curing mold cross linking agent, respectively. The metal finishing agent of this invention may contain further additives, such as the stabilizer and

antioxidant which are used for a general metal finishing agent, a surface control agent, and a defoaming agent, if needed.

[0022] Since a water-soluble or water-dispersion thing is used for the metal finishing agent of this invention as a zirconium compound, above-mentioned acrylic resin, and an above-mentioned heat-curing mold cross linking agent, it does not need to contain a solvent and can prepare it as a water solution or a water dispersing element. By considering as the metal finishing agent of a non-solvent mold, the amount of the solvent emitted into atmospheric air is lost, and it can contribute to environmental preservation, paint safety, etc.

[0023] The metal finishing agent of this invention can be manufactured by the conventionally well-known approach of mixing and stirring the additive used if needed [acrylic resin, a heat-curing mold cross linking agent, an above-mentioned zirconium compound, and if needed / above-mentioned].

[0024] Thus, the metal finishing agent obtained is used for the surface treatment of the processed material which has a metal on a front face. As the above-mentioned processed material, a metal base material is mentioned, aluminum or an aluminum alloy is desirable, for example, a drink can, the aluminum alloy S182 material by which the object for ** is carried out to the lid material of food can industry, aluminum alloy 5021 material, aluminum alloy 5022 material, etc. are used suitably, for example. It is not limited especially as an application of the above-mentioned processed material, for example, the container for ingesta is mentioned, and the lid material of a drink can, especially a drink can is desirable. The metal finishing agent of this invention is used suitable for the aluminum alloy lid material of a drink can and a food can.

[0025] It is not limited especially as the surface treatment approach of the above-mentioned metal base material, for example, the usual metal finishing approach can be used, for example, cleaning processing can be performed to a metal base material; rinsing and acid washing, and surface control can be carried out if needed, and, subsequently the approach of processing and carrying out stoving by the metal finishing agent of this invention can be used. Thus, a finishing paint film is further formed in the surface treatment base material obtained if needed. The above-mentioned surface treatment approach is suitably used to a stainless steel coil and an and plate sheet.

[0026] Alkali cleaning which was not limited especially as the above-mentioned cleaning processing, for example, has been conventionally used for cleaning processing of metals, such as aluminum and an aluminum alloy, can be performed. The method of performing acid cleaning is desirable, without performing the method of performing acid cleaning, or the (b) above-mentioned alkali cleaning further after the (a) above-mentioned alkali cleaning from the point whose adhesion and anti-corrosiveness with a coating improve, in applying the metal finishing agent of this invention. In the above-mentioned cleaning processing, alkali cleaning is performed using an alkaline cleaner and acid cleaning is usually performed using an acid cleaner.

[0027] What is not limited especially as the alkaline above-mentioned cleaner, for example, is used for the usual alkali cleaning can be used, for example, "surfboard cleaner 322R8" by Nippon Paint Co., Ltd. etc. is mentioned. It is not limited especially as the acid above-mentioned cleaner, for example, the "surfboard cleaner ST 160" by inorganic-acid; Nippon Paint Co., Ltd. etc., such as a sulfuric acid, a nitric acid, and a hydrochloric acid, is mentioned. The above-mentioned cleaning processing is usually performed with a spray method. After performing the above-mentioned cleaning processing, in order to remove the degreaser which remains on a base material front face, after performing rinsing processing, the moisture on the front face of a base material is removed by approaches, such as a ridge with a roll, the Ayr blow, or a heat air-drying.

[0028] The amount of the coat obtained by processing by the surface treatment agent of this invention is the weight per one side after desiccation, and 1 ~ 60 mg/m², water solubility, or a water-dispersion heat-curing mold cross linking agent is [a water-soluble zirconium compound / 0.8 ~ 35 mg/m², water solubility, or water dispersion acrylic resin] 0.25 ~ 15 mg/m² as solid content as solid content as a zirconium. It is desirable.

[0029] That what is necessary is just to perform processing by the surface treatment agent of this invention so that the weight of the coat formed may serve as the above-mentioned range, it

not limited especially as an art by the above-mentioned surface treatment agent, for example, a roll coat method, dip coating, a spray method, etc. can be used. Preferably, it is the roll coat method. Although the processing by the surface treatment agent of this invention is based on an application of processed material, it may be performed to one [at least 3] field of above-mentioned sheet metal material, and may be performed to both sides of the above-mentioned sheet metal material. Stoving performs as an approach of drying the coat obtained by the above-mentioned surface treatment agent, for example, an even drying and/or stoving by compulsory circulation of heat air are mentioned, and these stoving is usually performed for [6 seconds ~] seconds at 60~180 degrees C.

[033] Thus, the clear paint film which is not limited especially as a finishing paint film formed in a base material with which surface treatment was performed if needed, for example, does not contain a pigment is mentioned. The above-mentioned clear paint film is given for protection of a base material containing the coat obtained by surface treatment, or a fine silt, and is formed by painting a clear coating and usually carrying out heat hardening of the paint film. It is not limited especially as the above-mentioned clear coating, its method of application, and the heat hardening approach, for example, a well-known thing can be used conventionally.

[031] Since the metal finishing agent of this invention carries out the amount content of reification of a zirconium compound, above-mentioned acrylic resin, and an above-mentioned heat-curing mold cross linking agent, while excelling in paint workability or stability, the coat obtained has not only sufficient adhesion with top coat but anti-corrosiveness. Therefore, the metal finishing agent of this invention is used suitable for the surface treatment of a metal base material especially aluminum, or an aluminum alloy, and the container for ingesta and the metal use material preferably used for the lid material of a drink can and a food can are suitably used; the above-mentioned metal base material.

[032] Although the example of manufacture and an example are hung up over below and this invention is explained to it in more detail, this invention is not limited only to these examples. In addition, the section expresses the weight section and expresses weight % for %.

[033] Synthetic example 1 Contents liquid was heated at 80 degrees C, having taught the synthetic re-exchange-water 775 section of acrylic resin A to the 4 Th openings vessel with heating / lining equipment, and stirring and nitrogen flowing back. Subsequently, performing heating, lining, and nitrogen reflux, the tap funnel was used for the mixed monomer liquid of the acrylic-resin 120 section, the ethyl-acrylate 20 section, and the methacrylic-acid 2-hydroxyethyl 80 section, and a list, respectively, and the mixed liquor of the ammonium persulfate 1.6 section and a ion-exchange-water 23.4 section was dropped at them over 3 hours. Heating, stirring, and nitrogen reflux were continued after dropping termination for 2 hours. Heating and nitrogen reflux are cooled to 30 degrees C, stirring a stop and a solution, it filtered with the 200-mesh comb. At the transparent and colorless water-soluble acrylic resin A water solution was obtained. The obtained acrylic resin A water solutions were 20% of nonvolatile matters, the resin solid content id number 467, the resin solid content hydroxyl value 129, and number average molecular weight 9200.

[033] Synthetic example 2 Everything but having made the monomer presentation of the synthetic acrylic resin of acrylic resin B into the acrylic-acid 160 section, the ethyl-acrylate 20 section, and the methacrylic-acid 2-hydroxyethyl 20 section obtained the transparent and colorless acrylic resin B water solution in the same procedure as the synthetic example 1. The obtained acrylic resin B water solutions were 20% of nonvolatile matters, the resin solid content id number 623, the resin solid content hydroxyl value 43, and number average molecular weight 1800.

[034] Synthetic example 3 Everything but having made the monomer presentation of the synthetic acrylic resin of acrylic resin C into the acrylic-acid 150 section, the ethyl-acrylate 40 section, and the methacrylic-acid 2-hydroxyethyl 10 section obtained the transparent and colorless acrylic resin C water solution in the same procedure as the synthetic example 1. The obtained acrylic resin C water solutions were 20% of nonvolatile matters, the resin solid content

acid number 584, the resin solid content hydroxyl value 22, and number average molecular weight 5700.

[0035] Synthetic example 4 Everything but having made the monomer presentation of the synthetic acrylic resin of acrylic resin D into the acrylic-acid 30 section, the ethyl-acrylate 70 section, and the methacrylic-acid 2-hydroxyethyl 100 section performed acrylic resin composition in the same procedure as the synthetic example 1. The ammonia 28.3 section was added 25% as a neutralizer, stirring synthetic resin, since liquid became cloudy at about 80 degrees C during cooling in beaker. It cooled to 30 degrees C and the acrylic resin D water solution of light dark reddish-brown was obtained. The obtained acrylic resin D water solutions were 19.4% of nonvolatile matters, the resin solid content acid number 117, the resin solid content hydroxyl value 218, and number average molecular weight 11800.

[0036] The heat-curing mold cross linking agent was added gradually, having added gradually and stirring the acrylic resin water solution obtained in the synthetic example while teaching examples 1~26, the example 1 of a comparison ~ 10 (preparation of metal finishing agent) on exchange water to be used with stirring equipment and stirring in ordinary temperature. Stirring, the zirconium compound was added gradually, stirring was continued for 20 minutes, and the non-solvent mold metal finishing agent was obtained. The loadings (ppm) by the mass criteria as the class and Zr of a zirconium compound are shown in Table 1 at the loadings (ppm) list by mass criteria as the class and solid content of the used acrylic resin water solution and a heat-curing mold cross linking agent. Made in Sanwa Chemical "Nikaraku MX-035" (70% of nonvolatile matters) was used for the heat-curing mold cross linking agent as water-soluble phenol resin as "show Morian BRL-157" (43% of nonvolatile matters) by Showa High Polymer Co., Ltd., and water-soluble melamine resin, 2 (NH₄)₂ZrO₃ (CO3)2 (it contains 13% as a trade name, JIRUKOZORU AG-7, and Zr) by the zirconium fluoride hydro acid (it contains 17.58% as Zr) by Nippon Light Metal Co., Ltd. or the first rare element chemical-industry company was used for the zirconium compound.

[0037] (Creation of a surface treatment plate) It degreased using 2% diluent "surfboard cleaner 322N6" by Nippon Paint Co., Ltd. (processing during 65 degree-Cx 3 seconds), and aluminum alloy 5182 plate is continuously washed using 1% diluent of sulfuric acids (processing during 50 degree-Cx 3 seconds), and was dried, and the aluminum alloy cleaning plate I was obtained. Apart from this, aluminum alloy 5182 plate was degreased using 2% diluent "surfboard cleaner 322N6" by Nippon Paint Co., Ltd. (processing during 65 degree-Cx 3 seconds), it was made to dry and the aluminum alloy cleaning plate II was obtained. Independently, aluminum alloy 5182 plate was degreased using the "surfboard cleaner Si 160" by Nippon Paint Co., Ltd. (processing during 80 degree-Cx 10 seconds), and the aluminum alloy cleaning plate III was obtained.

[0038] A reverse roll coater is used for the cleaning plates I, II, and III shown in Table 1 for the obtained metal finishing agent, and it is 10g/m² at the wet weight before desiccation per one side. Applied so that it might become, and it was made to dry at the material temperature of 80 degrees C using conveyor type oven, and the surface treatment plate was obtained. The coat weight after desiccation (mg/m²) made the organic component solid content weight of acrylic resin and a heat-curing mold cross linking agent, and showed it in Table 1 by setting weight of the zirconium in a zirconium compound to Zr, respectively.

[0039] (Creation of coating paint material) the obtained surface treatment plate --- an aqueous epoxy system [by Nippon Paint Co., Ltd.] clear coating "the can liner 180" (28% of nonvolatile matters) --- a reverse roll coater --- using --- per one side --- wet weight --- 25g/m² Applied so that it might become, and it was made to dry at the material temperature of 280 degrees C using conveyor type oven, and coating paint material was obtained.

[0040] (The evaluation approach) The following evaluation was performed and the result was shown in Table 1.

1. The metal finishing agent prepared by the stability above of a metal finishing agent was kept for 30 days at 40 degrees C, and viewing estimated the appearance of processing liquid in Table 1, the thing without abnormalities, such as existence of nebula, sedimentation, and an aggregate, from which the good appearance was acquired was expressed with "O", and that abnormal wrote the condition.

Example 11 of a comparison which used polyacrylic acid instead of acrylic resin were inferior in which evaluation criteria as compared with the example 12 of a comparison which carried out phosphoric-acid chromate treatment at least. It turned out that the examples which, on the other hand, used the acrylic resin, heat-curing mold cross linking agent, and zirconium compound as acid number and whose hydroxyl value are within the limits of this invention with the loadings this invention within the limits, respectively are a phosphoric-acid clo mate and more than an 10 also in which evaluation criteria.

[048] From Table 1, in the examples 3, 9, and 23 which performed only alkali cleaning as cleaning processing by comparing examples 2-4, examples 8-10, and examples 22-24, respectively As opposed to being a little inferior to adhesion, anti-corrosiveness, and/or feather 15 ing nature It turned out that the examples 4, 10, and 24 which performed only acid cleaning in the examples 2, 8, and 22 which performed acid cleaning after alkali cleaning as cleaning processing, and a list as cleaning processing are excellent also in which evaluation criteria.

[049] [Effect of the Invention] It is a non chromium system metal finishing agent excellent in paint 20 stability and stability while it gives anti-corrosiveness and sufficient adhesion with top coat to the coat obtained, since the metal finishing agent of this invention consists of an above-mentioned configuration.

[translation done.]

NOTICES *

0 and 18P11 are not responsible for any
pages caused by the use of this translation.

This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original
exactly.

**** shows the word which can not be translated.
In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

drawing 1] The mimetic diagram of the configuration of the subject object for anti-

erosiveness evaluation is expressed.

drawing 2] The schematic diagram of the non-painted surface of the coating paint material
which put in sitting for feather ring nature evaluation is expressed.

drawing 3] The mimetic diagram of the direction of heading by the tension hauling tester is
expressed.

drawing 4] The enlarged drawing of the sitting section showing the five step valuation basis of
swing in feather ring nature evaluation is expressed

[Description of Notations]

Flat-Surface Section

Edge Section

Lateral Portion

: Sitting

1 31 Non-painted surface

1 Rolling Eye

[translation done.]

